

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11021197  
PUBLICATION DATE : 26-01-99

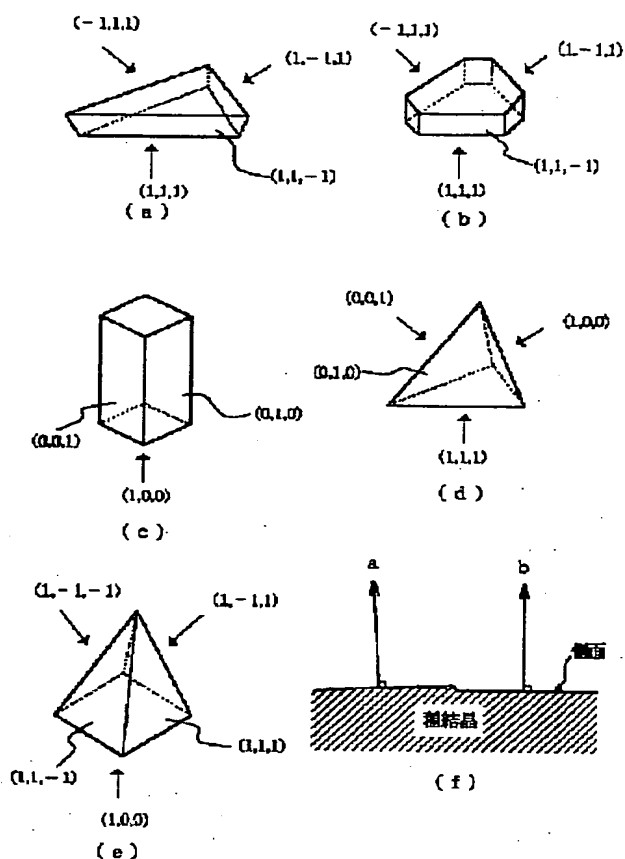
APPLICATION DATE : 02-07-97  
APPLICATION NUMBER : 09176874

APPLICANT : OPUTORON:KK;

INVENTOR : OYAMA YASUNAO;

INT.CL. : C30B 29/06 G02B 1/02

TITLE : SEED CRYSTAL FOR CRYSTAL  
GROWTH AND FLUORIDE CRYSTAL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a single crystal having high single crystallinity and small double refractiveness and a seed crystal adequate for growth of such single crystal.

SOLUTION: At least one of the faces in contact with the main growth faces of the crystal of this seed crystal is the crystal face equiv. in atom configuration to the main growth face. More particularly at least one face of the main growth face and the flanks is preferably formed as the crystal face belonging to the same bearing Z ( $\{111\}$  or  $\{100\}$ ). The fluoride crystal is subjected to crystal growth by a crucible descending method or crystal pulling up method by using the seed crystal described above.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21197

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 3 0 B 29/06

G 0 2 B 1/02

識別記号

5 0 2

F I

C 3 0 B 29/06

G 0 2 B 1/02

5 0 2 F

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-176874

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月2日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(71) 出願人 591111112

株式会社オプトロン

茨城県取手市白山7丁目5番16号

(72) 発明者 雄山 泰直

茨城県取手市白山7丁目5番16号株式会社

オプトロン内

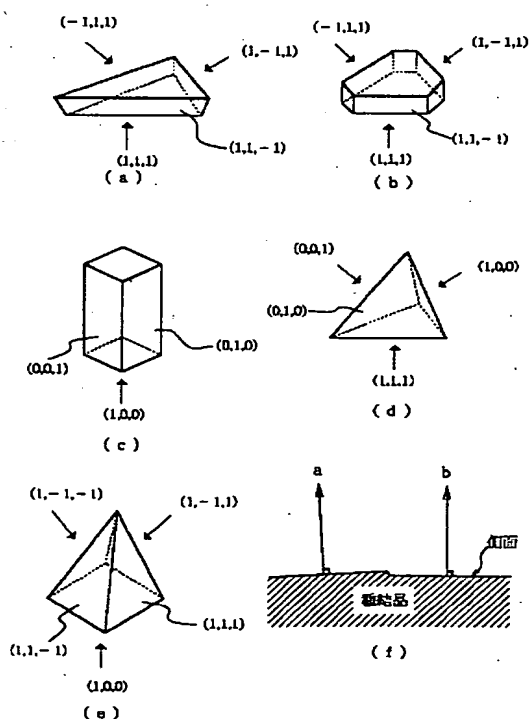
(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

(54) 【発明の名称】 結晶成長用の種結晶及びフッ化物結晶

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、単結晶性が高く、複屈折性の小さな単結晶並びにかかる単結晶を成長させるのに好適な種結晶を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の種結晶は、結晶の主成長面に接する面のうち少なくとも1つが該主成長面と原子配列と等価な結晶面であることを特徴とする。特に、主成長面と側面の少なくとも一面を同じ面方位 ( $\{111\}$  あるいは  $\{100\}$ ) に属する結晶面とするのが好ましい。また、本発明のフッ化物結晶は以上の種結晶を用いてルツボ降下法又は結晶引き上げ法により結晶成長させたことを特徴とする。



	実施例5	比較例2
単結晶性	$3.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$5.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
複屈折性		
面内バラツキ	6~13 nm/cm	14~23 nm/cm
パッチ間バラツキ	8~10 nm/cm	16~20 nm/cm

【0075】表2が示すように、本実施例の種結晶を用いることにより、即ち、種結晶の主成長面及び側面も{111}に属する面とすることにより、主成長面のみを{111}とした比較例1と比べて結晶性及び光学特性において優れたものとなっているのが分かる。

【0076】(実施例6)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例5と同様にして、フッ化バリウム結晶成長させた。

【0077】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $5 \pm 4 \text{ nm}$ であり、複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0078】(実施例7)種結晶の主成長面を(1, 1, 1)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例5と同様にして、フッ化バリウム結晶を成長させた。

【0079】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $6 \pm 5 \text{ nm}$ であり、実施例5、6に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0080】(実施例8)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{111}に属する面とした種結晶を用いて、実施例5と同様にして、フッ化バリウム結晶を成長させた。

【0081】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $7 \pm 5.5 \text{ nm}$ であり、実施例5、6に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0082】(実施例9)主成長面が(1, 1, 1)、側面が(-1, 1, 1)、(1, -1, 1)、(1, 1, -1)面となるフッ化マグネシウム種結晶を切り出し、これを用いて(1, 1, 1)面に垂直方向にフッ化マグネシウムの結晶成長を行った。

【0083】また、比較のため、従来の形状の種結晶、即ち、主成長面を(1, 1, 1)面とし、側面は結晶面を直方体に切り出した種結晶を用いて、同様にフッ化マ

グネシウムの結晶成長を行った(比較例3)。

【0084】結晶成長には図2に示す装置を用いて行った。

【0085】上記の種結晶を黒鉛製ルツボの底部に取り付け、精製した蛍石の原料を $\text{ZnF}_2$ スカベンジャーとともに充填した。

【0086】これを成長炉に設置して、ヒータに通電し、原料を加熱、融解した。ここで、結晶が融解する温度まで真空度を $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以下に保つように加熱した。結晶は $1300^\circ\text{C}$ 程度で融解し、その後真空度が $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下になるまで保持し、さらに、温度が安定状態に達してから10時間程度保持した。

【0087】その後、引き下げ機構にてルツボを約 $2 \text{ mm/h}$ の速度で下部へ移動させた。ルツボが下がりきった時点でヒーターへの印加電圧を、温度降下速度が約 $100^\circ\text{C/h}$ 以内になるように、徐々に下げた。

【0088】その後、ヒーターの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉からフッ化マグネシウム単結晶を取り出した。

【0089】次に、取り出した単結晶をアニール用のルツボにセットし、結晶とルツボとの隙間に $\text{ZnF}_2$ スカベンジャーを均一に撒き、ベルジャー内を真空排気してゆっくりと加熱し、 $900^\circ\text{C}$ で20時間アニール処理し、その後室温まで冷却して、単結晶を炉から取り出した。

【0090】以上のようにして作製した $25 \text{ cm}$ 径の単結晶を研磨して $50 \text{ mm}$ 厚のフッ化マグネシウム単結晶を切り出し、研磨した。以上の工程を10回繰り返して、 $10 \text{ mm}$ 厚のフッ化マグネシウム単結晶を10個作製した。

【0091】以上のようにして作製した単結晶の単結晶性及び複屈折性の面内均一性を調べた。結果を表3に示す。

【0092】

【表3】

	実施例9	比較例3
単結晶性	$5.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$6.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
複屈折性 平均値 面内バラツキ パッチ間バラツキ	7~14 nm/cm 9~11 nm/cm	16~25 nm/cm 18~21 nm/cm

【0093】表3が示すように、本実施例の種結晶を用いることにより、即ち、種結晶の主成長面及び側面も $\{111\}$ に属する面とすることにより、主成長面のみを $\{111\}$ とした比較例3と比べて結晶性及び光学特性において優れたものとなっているのが分かる。

【0094】(実施例10)種結晶の主成長面を $(1, 0, 0)$ とし、側面を $\{100\}$ に属する面とした種結晶を用いて、実施例9と同様にして、フッ化マグネシウム結晶成長させた。

【0095】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $5 \pm 4 \text{ nm}$ であり、複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0096】(実施例11)種結晶の主成長面を $(1, 1, 1)$ とし、側面を $\{100\}$ に属する面とした種結晶を用いて、実施例9と同様にして、フッ化マグネシウム結晶を成長させた。

【0097】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $6 \pm 5 \text{ nm}$ であり、実施例9、10に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0098】(実施例12)種結晶の主成長面を $(1, 0, 0)$ とし、側面を $\{111\}$ に属する面とした種結晶を用いて、実施例9と同様にして、フッ化マグネシウム結晶を成長させた。

【0099】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $7 \pm 5.5 \text{ nm}$ であり、実施例9、10に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0100】(実施例13)蛍石を、主成長面が $(1, 1, 1)$ 、側面が $(-1, 1, 1)$ 、 $(1, -1, 1)$ 、 $(1, 1, -1)$ 面となる種結晶を切り出し、これを用いて $(1, 1, 1)$ 面に垂直方向に蛍石の結晶成長を行った。

【0101】また、比較のため、従来の形状の種結晶、

即ち、主成長面を $(1, 1, 1)$ 面とし、側面は結晶面を直方体に切り出した種結晶を用いて、同様に蛍石の結晶成長を行った(比較例4)。

【0102】結晶成長には図3に示す装置を用いた。

【0103】種結晶305を引き上げ機構307に取り付け、精製したフッ化カルシウム原料をスカベンジャーとともにルツボ304入れて、内部を $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下とした。その後、ヒータ303に通電し、 $1400^\circ\text{C}$ 程度までルツボ304を加熱してフッ化物結晶原料を溶解させた後、種結晶305を融液306接触させてなじませ、ルツボ304を $5 \sim 10 \text{ rpm}$ 程度で回転させながら、 $0.5 \sim 1 \text{ mm/h}$ 位の速度で結晶を引き上げた。

【0104】結晶が上がりきった時点でヒーター303への印加電圧を、温度降下速度が約 $100^\circ\text{C/h}$ 以内になるように、徐々に下げる。

【0105】その後、ヒーターの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉からフッ化物結晶を取り出す。

【0106】次に、取り出した単結晶をアニール用のルツボにセットし、結晶とルツボとの隙間に $\text{ZnF}_2$ スカベンジャーを均一に撒き、ベルジャー内を真空排気してゆっくりと加熱し、 $900^\circ\text{C}$ で20時間アニール処理し、その後室温まで冷却して、単結晶を炉から取り出した。

【0107】以上のようにして作製した $25 \text{ cm}$ 径の単結晶を研磨して $50 \text{ mm}$ 厚の蛍石単結晶を切り出し、研磨した。以上の工程を10回繰り返して、 $10 \text{ mm}$ 厚の蛍石単結晶を10個作製した。

【0108】以上のようにして作製した単結晶の単結晶性及び複屈折性の面内均一性を調べた。結果を表4に示す。

【0109】

【表4】

	実施例13	比較例4
単結晶性	$2.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$3.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
複屈折性 面内バラツキ パッチ間バラツキ	1~6 nm/cm 2~5 nm/cm	11~21 nm/cm 17~19 nm/cm

【0110】表4が示すように、本実施例の種結晶を用いることにより、即ち、種結晶の主成長面及び側面も{111}に属する面とすることにより、主成長面のみを{111}とした比較例4と比べて結晶性及び光学特性において優れたものとなっているのが分かる。

【0111】(実施例14)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例13と同様にして、結晶成長させた。

【0112】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $4 \pm 3 \text{ nm}$ であり、複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0113】(実施例15)種結晶の主成長面を(1, 1, 1)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例13と同様にして、蛍石結晶を成長させた。

【0114】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $5 \pm 4 \text{ nm}$ であり、実施例13、14に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0115】(実施例16)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{111}に属する面とした種結晶を用いて、実施例13と同様にして、結晶成長させた。

【0116】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $6 \pm 4.5 \text{ nm}$ であり、実施例13、14に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0117】(実施例17)フッ化バリウムを図1(a)に示したように、主成長面が(1, 1, 1)、側面が(-1, 1, 1)、(1, -1, 1)、(1, 1, -1)面となる種結晶を切り出し、これを用いて(1, 1, 1)面に垂直方向にフッ化バリウムの結晶成長を行った。

【0118】また、比較のため、従来の形状の種結晶、即ち、主成長面を(1, 1, 1)面とし、側面は結晶面を直方体に切り出した種結晶を用いて、同様にフッ化バリウムの結晶成長を行った(比較例5)。

【0119】結晶成長には図3に示す装置を用いた。

【0120】種結晶305を引き上げ機構307に取り付け、精製したフッ化バリウム原料をスカベンジャーとともにルツボ304入れて、内部を $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下とした。その後、ヒータ303に通電し、 $1400^\circ\text{C}$ 程度までルツボ304を加熱してフッ化物結晶原料を溶融させた後、種結晶305を融液306に接触させてなじませ、ルツボ304あるいは種結晶を5~10rpm程度で回転させながら、0.5~1mm/h位の速度で結晶を引き上げた。

【0121】結晶が上がりきった時点でヒーター303への印加電圧を、温度降下速度が約 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 以内になるように、徐々に下げる。

【0122】その後、ヒーターの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉からフッ化物結晶を取り出す。

【0123】次に、取り出した単結晶をアニール用のルツボにセットし、結晶とルツボとの隙間に $\text{ZnF}_2$ スカベンジャーを均一に撒き、ベルジャー内を真空排気してゆっくりと加熱し、 $900^\circ\text{C}$ で20時間アニール処理し、その後室温まで冷却して、単結晶を炉から取り出した。

【0124】以上のようにして作製した25cm径の単結晶を研磨して50mm厚のフッ化バリウム単結晶を切り出し、研磨した。以上の工程を10回繰り返して、10mm厚のフッ化バリウム単結晶を10個作製した。

【0125】以上のようにして作製した単結晶の単結晶性及び複屈折性の面内均一性を調べた。結果を表5に示す。

【0126】

【表5】

	実施例17	比較例5
単結晶性	$4.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$5.9 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
複屈折性		
面内バラツキ	6~14 nm/cm	15~22 nm/cm
パッチ間バラツキ	8~10 nm/cm	17~19 nm/cm

【0127】表5が示すように、本実施例の種結晶を用いることにより、即ち、種結晶の主成長面及び側面も{111}に属する面とすることにより、主成長面のみを{111}とした比較例5と比べて結晶性及び光学特性において優れたものとなっているのが分かる。

【0128】(実施例18)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例17と同様にして、フッ化バリウム結晶成長させた。

【0129】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $5 \pm 4 \text{ nm}$ であり、複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0130】(実施例19)種結晶の主成長面を(1, 1, 1)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例17と同様にして、フッ化バリウム結晶を成長させた。

【0131】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $6 \pm 5 \text{ nm}$ であり、実施例17、18に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0132】(実施例20)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{111}に属する面とした種結晶を用いて、実施例17と同様にして、フッ化バリウム結晶を成長させた。

【0133】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $7 \pm 5.5 \text{ nm}$ であり、実施例17、18に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0134】(実施例21)フッ化マグネシウムを図1(a)に示したように、主成長面が(1, 1, 1)、側面が(-1, 1, 1)、(1, -1, 1)、(1, 1, -1)面となる種結晶を切り出し、これを用いて(1, 1, 1)面に垂直方向にフッ化マグネシウムの結晶成長を行った。

【0135】また、比較のため、従来の形状の種結晶、即ち、主成長面を(1, 1, 1)面とし、側面は結晶面を直方体に切り出した種結晶を用いて、同様にフッ化マグネシウムの結晶成長を行った。

【0136】結晶成長には図3に示す装置を用いた。

【0137】種結晶305を引き上げ機構307に取り付け、精製したフッ化マグネシウム原料をスカベンジャーとともにルツボ304入れて、内部を $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下とした。その後、ヒーター303に通電し、1300℃程度までルツボ304を加熱してフッ化物結晶原料を溶融させた後、種結晶305を融液306接触させてなじませ、ルツボ304を5~10rpm程度で回転させながら、0.5~1mm/h位の速度で結晶を引き上げた。

【0138】結晶が上がりきった時点でヒーター303への印加電圧を、温度降下速度が約100℃/h以内になるように、徐々に下げる。

【0139】その後、ヒーターの電源を切り、室温程度まで冷却した後、炉からフッ化物結晶を取り出す。

【0140】次に、取り出した単結晶をアニール用のルツボにセットし、結晶とルツボとの隙間に $\text{ZnF}_2$ スカベンジャーを均一に撒き、ベルジャー内を真空排気してゆっくりと加熱し、900℃で20時間アニール処理し、その後室温まで冷却して、単結晶を炉から取り出した。

【0141】以上のようにして作製した25cm径の単結晶を研磨して50mm厚のフッ化マグネシウム単結晶を切り出し、研磨した。以上の工程を10回繰り返して、10mm厚の蛍石単結晶を10個作製した。

【0142】以上のようにして作製した単結晶の単結晶性及び複屈折性の面内均一性を調べた。結果を表6に示す。

【0143】

【表6】

	実施例21	比較例6
単結晶性	$6.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$	$6.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$
複屈折性 面内バラツキ バッチ間バラツキ	7~15 nm/cm 9~12 nm/cm	17~26 nm/cm 18~21 nm/cm

【0144】表6が示すように、本実施例の種結晶を用いることにより、即ち、種結晶の主成長面及び側面も{111}に属する面とすることにより、主成長面のみを{111}とした比較例6と比べて結晶性及び光学特性において優れたものとなっているのが分かる。

【0145】(実施例22)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例21と同様にして、フッ化マグネシウム結晶成長させた。

【0146】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $5 \pm 4 \text{ nm}$ であり、複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0147】(実施例23)種結晶の主成長面を(1, 1, 1)とし、側面を{100}に属する面とした種結晶を用いて、実施例21と同様にして、フッ化マグネシウム結晶を成長させた。

【0148】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $6 \pm 5 \text{ nm}$ であり、実施例21、22に比べて劣るものの、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

【0149】(実施例24)種結晶の主成長面を(1, 0, 0)とし、側面を{111}に属する面とした種結晶を用いて、実施例21と同様にして、フッ化マグネシウム結晶を成長させた。

【0150】得られた結晶の複屈折の面内バラツキは $7 \pm 5 \text{ nm}$ であり、実施例21、22に比べて劣るも

の、従来の比較例に比べて複屈折の小さな優れた結晶が得られた。

#### 【0151】

【発明の効果】本発明の結晶成長用種結晶を用いることにより、単結晶性のよい、複屈折性の小さな大口径フッ化物結晶を作製することができる。また、提供することができる。

【0152】また、バッチごとの単結晶性及び複屈折性のバラツキの小さな結晶を成長させることができる。

【0153】更に、光学特性、レーザー耐久性の優れた光学部品を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の種結晶の示した概念図である。

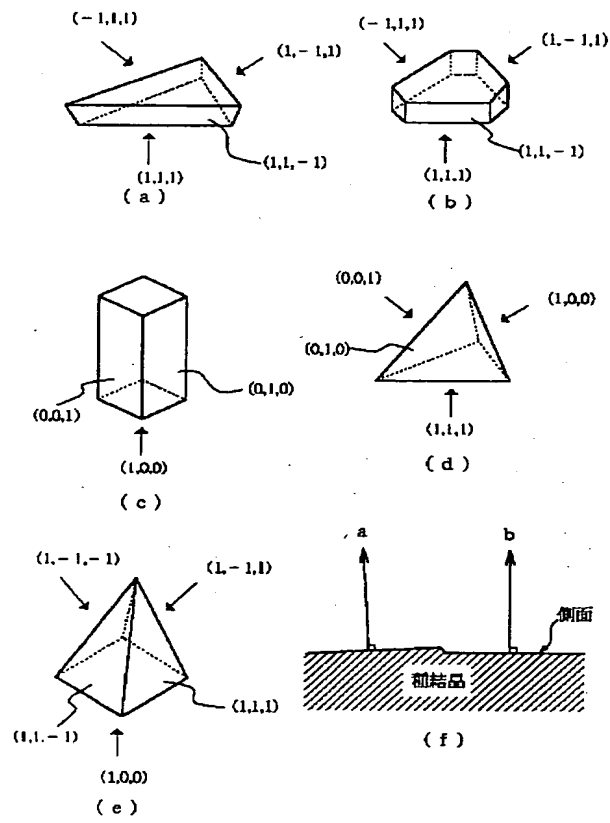
【図2】ルツボ降下法による結晶成長に好適な成長炉を示す概念図である。

【図3】結晶引き上げ法による結晶成長に好適な成長炉を示す概念図である。

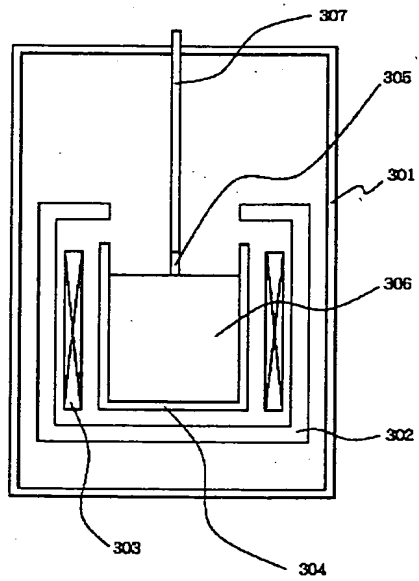
#### 【符号の説明】

- 201、301 成長炉のチャンバー、
- 202、302 断熱材、
- 203、303 ヒーター、
- 204、304 ルツボ、
- 205、305 種結晶、
- 206、306 フッ化物結晶原料、
- 207 ルツボ引き下げ機構、
- 307 結晶引き上げ機構。

【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】

